

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-233709

(43)Date of publication of application : 17.09.1990

(51)Int.Cl. C08F 30/08
C08L 43/04

(21)Application number : 01-055446

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1989

(72)Inventor : ISOZAKI OSAMU
NAKAI NOBORU
IWAZAWA NAOZUMI

(54) RESIN, ORGANIC LIQUID, NON-AQUEOUS DISPERSION, AQUEOUS LIQUID, CURABLE COMPOSITION AND COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain coating composition giving coated film having excellent curing properties, weatherability or acid resistance comprising a resin containing silanol group, hydrolyzable group bonded to silicon atom, epoxy group and carboxyl group, etc., and curing reaction catalyst such as organic metallic compound as principal components.

CONSTITUTION: The aimed coating composition is obtained by using curable composition obtained by adding at least one of organic metallic compound (e.g., aluminum alkoxide), Lewis acid (e.g., $AlCl_3$), protonic acid (e.g., methane sulfonic acid) and a compound having Si-O-Al bonding e.g., aluminum silicate to a resin and non-aqueous dispersion containing a hydrolyzable group bonded to silanol group and/or silicon atom [e.g., group expressed by the formula (R' is 1-4C alkyl, etc.)] and epoxy group and carboxyl group, an organic liquid in which said resin is dissolved or dispersed in organic solvent (e.g., toluene) and an aqueous liquid obtained by neutralizing said resin with basic compound (e.g., monoethylamine) and liquefying.

-O-R'

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-233709

⑤ Int. Cl.⁵C 08 F 30/08
C 08 L 43/04

識別記号

MNU
LKA

庁内整理番号

8620-4 J
7921-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全32頁)

⑭ 発明の名称 樹脂、有機液体、非水分散液、水性液体、硬化性組成物及び塗料組成物

⑮ 特 願 平1-55446

⑯ 出 願 平1(1989)3月8日

⑰ 発 明 者 磯 崎 理 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑱ 発 明 者 中 井 昇 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 岩 沢 直 純 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑳ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂、有機液体、非水分散液、水性液体、
硬化性組成物及び塗料組成物

2. 特許請求の範囲

① シラノール基及び／又は珪素原子に直接結合した加水分解性基、エポキシ基及びカルボキシル基を必須官能基成分として含有することを特徴とする樹脂。

② 請求項第1項に記載の樹脂を有機溶剤に溶解又は分散してなる有機液体。

③ シラノール基及び／又は珪素原子に直接結合した加水分解性基、エポキシ基及びカルボキシル基を必須官能基成分として含有することを特徴とする非水分散液。

④ 請求項第1項に記載の樹脂を塩基性化合物で中和してなる中和物を水性化してなることを特徴とする水性液体。

⑤ 請求項第1項～第4項に記載のものに有機金属化合物、ルイス酸、プロトン酸及び

Si-O-Al結合を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の硬化反応触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物。

⑥ 請求項第1項～第5項に記載のものを必須成分として含有することを特徴とする塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、樹脂、有機液体、水性液体、硬化性組成物及び塗料組成物に関する。

従来の技術及びその問題点

樹脂の硬化方法としては、従来、水酸基含有樹脂を、例えば、ジイソシアネート、メラミン等の架橋剤で硬化させる方法が採用されている。しかしながら、ジイソシアネートを用いる場合には、得られる塗膜の耐候性が不十分となり、しかも黄変を生じやすいという欠点がある。また、樹脂組成物のポットライフが短く、ジイソシアネートの毒性の問題もある。

一方、メラミン樹脂を用いる場合には、140

℃程度以上の高温での焼付けが必要となり、得られる塗膜の耐酸性も不十分である。

① 液性で無毒性であって低温硬化性組成物として、例えば特開昭60-67553号にメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシランを含有するビニル重合体にアルミニウムキレート化合物を配合した組成物が開示されている。

しかしながら、上記従来の組成物では、アルコキシシランが加水分解して生じるシラノール基のみが架橋官能基であるため硬化には多量の水を要すること、この加水分解時に生ずる多量のアルコール等の副生物のため硬化物の物性が充分とはいえないこと、空気中の水分のみで硬化させる場合表面から硬化するため内部が硬化しにくくなり硬化物にチヂミを生じ易いこと等の欠点がある。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねてきた、その結果シラノール基及

び／又は珪素原子に直接結合した加水分解性基、エポキシ基及びカルボキシル基を必須官能基成分として含有する樹脂は、貯蔵安定性に優れ、また毒性の心配もなく、硬化性、耐候性、耐酸性に優れた塗膜が形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は

① シラノール基及び／又は珪素原子に直接結合した加水分解性基（以下「シラン基」という。）、エポキシ基及びカルボキシル基を必須官能基成分として含有することを特徴とする樹脂、

② 請求項第1項に記載の樹脂を有機溶剤に溶解又は分散してなる有機液体、

③ シラン基、エポキシ基及びカルボキシル基を必須官能基成分として含有することを特徴とする非水分散液、

④ 前記樹脂を塩基性化合物で中和してなる中和物を水性化してなることを特徴とする水性液体、

⑤ 前記樹脂、有機液体、非水分散液及び水性液体に有機金属化合物、ルイス酸、プロトン酸及びSi-O-A結合を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の硬化反応触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物、

⑥ 前記樹脂、有機液体、非水分散液、水性液体及び硬化性組成物を必須成分として含有することを特徴とする塗料組成物、に関する。

本明細書において、珪素原子に直接結合した加水分解性基は水又は湿気により加水分解してシラノール基を生成する基である。該基としては、例えば下記一般式で表わされるものを挙げることができる。



式中R[']はC₁₋₄のアルキル基、R[']～R[']は同一もしくは異なってC₁₋₄のアルキル基、アリール基、アラールキル基を示す。

一般式において、「C₁₋₄のアルキル基」としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、isoプロピル、n-ブチル、isoブチル、secブチル、tertブチル、n-ペンチル、isoペンチル、n-オクチル、isoオクチル等を挙げることができる。「アリール基」としては、例えばフェニル、トリイル、キシリル等を挙げることができる。また「アラールキル基」としては、例えばベン

ジル、フェネチル等を挙げることができる。

また、上記した珪素原子に結合した加水分解性基以外にも加水分解性基として Si-H 基を挙げることができる。

本発明において、シラン基としては、貯蔵安定性、硬化性等の観点から上記一般式 (I)、(II) 及びシラノール基で表わされるシラン基が好適である。

本発明において、エポキシ基としては、被膜の硬化性が向上することから脂環式エポキシ基が好適である。

本発明樹脂としては、例えば

(a) シラン基とエポキシ基とを同一樹脂中に含有するカルボン酸樹脂 (以下「(a)樹脂」という。)

(b) シラン基を含有するカルボン酸樹脂 (I)、エポキシ基を含有するカルボン酸樹脂 (II)、混合物 (以下「(b)樹脂」という。)

(c) シラン基を含有するカルボン酸樹脂

性、耐候性等が劣り、他方、約200000を上回ると粘度が上昇し塗装作業性が劣るものとなり好ましくない。

上記樹脂としては例えば官能基を有するカルボン酸樹脂 (A) と、該官能基と相補的に反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物 (B) 及び樹脂 (A) の官能基と相補的に反応する官能基とシラン基とを有する化合物 (C) を反応させて得られる反応物を挙げることができる。

次に上記した各成分について述べる。

相補的に反応する基とはお互いに反応することができる基であって、例えば下記の表から適宜選択できる。

(I)、エポキシ基を含有する樹脂 (又は化合物) (III) との混合物、(以下「(c)樹脂」という。)

(d) エポキシ基を含有するカルボン酸樹脂 (II) と、シラン基を含有する樹脂 (又は化合物) (IV) との混合物 (以下「(d)樹脂」という。)

等を挙げることができる。

次にそれぞれの樹脂について述べる。

(a) 樹脂

該樹脂は1分子中にそれぞれ平均1個以上のカルボキシル基、エポキシ基及びシラン基を有し、GPCピーク分子量が約1000~200000好ましくは約3000~80000のものである。カルボキシル基が平均1個より少ないと硬化性が劣るので好ましくない。カルボキシル基の数は耐候性、耐水性等の観点から平均50個以下であることが好ましい。また、エポキシ基及びシラン基が上記範囲を下回ると硬化性が劣るものとなり好ましくない。分子量が約1000未満では物

$$(a) \leftarrow (A) + (B) + (C)$$

表

樹脂		化合物	
種類	官能基	種類	官能基
樹脂 (A)	水酸基 (1)	化合物 (B)	水酸基 (1)
	カルボキシ基 (2)		シラン基 (3)
	シラン基 (3)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
	水酸基 (1)	化合物 (C)	水酸基 (1)
	カルボキシ基 (2)		カルボキシ基 (2)
	シラン基 (3)		シラン基 (3)
	エポキシ基 (4)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
	メルカプト基 (6)		メルカプト基 (6)
	アミノ基 (NH, NH ₂) 基 (7)		アミノ (NH, NH ₂) 基 (7)
			不飽和基 (8)

相補的に反応する基は、前記表から適宜選択して組合わせることができるが、好適には次の組合わせを挙げることができる。

樹脂 (A) / 化合物 (B) の官能基の組合わせ
(1)/(5)、(2)/(4)、(3)/(3)、(5)/(1)等、

樹脂 (A) / 化合物 (C) の官能基の組合わせ
(1)/(5)、(2)/(3)、(2)/(4)、(2)/(5)、
(3)/(3)、(4)/(2)、(4)/(6)、(4)/(7)、
(5)/(1)、(5)/(2)、(5)/(6)、(5)/(7)、
(6)/(4)、(6)/(8)、(7)/(4)、(7)/(8)、
(7)/(5)等。

樹脂 (A) は前記官能基を有するものであれば特に制限なしに従来のものから適宜選択して使用できる。具体的には、例えばビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等のカルボキシ基含有樹脂を挙げることができる。

樹脂 (A) は、1分子中に、化合物 (B) 及び化合物 (C) の官能基と反応する官能基を、平均2個以上有するものであるが、樹脂中の官能基は

同一であっても、またお互に異なってもかまわない。更に、これらの官能基がカルボキシ基であってもかまわない。該官能基がカルボキシ基と同一のものである場合には1分子中のカルボキシ基の数は3個以上有する必要がある。

樹脂 (A) 中の官能基が同一の場合には、例えば平均2個以上の水酸基を有する樹脂 (A) を、イソシアネート基 (5) を有する化合物 (B) 及びイソシアネート基 (5) を有する化合物 (C) と反応させるか、もしくは、平均2個以上のイソシアネート基 (5) を有する樹脂 (A) を、水酸基 (1) を有する化合物 (B) 及び水酸基 (1) を有する化合物 (C) と反応させることができる。

また、樹脂 (A) 中の官能基が異なる場合には、例えばそれぞれ平均1個以上の水酸基 (1) とカルボキシ基 (2) を有する樹脂 (A) を、イソシアネート基 (5) を有する化合物 (C) 及びエポキシ (4) を有する化合物 (B) と反応させることができる。

樹脂 (A) 中の官能基と反応する化合物 (B) 中の官能基が化合物 (B) の有するエポキシ基と同一であってもさしつかえない。また、同様に樹脂 (A) 中の官能基と反応する化合物 (C) 中の官能基が化合物 (C) の有するシラン基と同一であってもさしつかえない。

樹脂 (A) として、例えば水酸基、イソシアネート基、シラン基、エポキシ基等の官能基を有するものについて説明する。

[水酸基含有樹脂]

以下①～⑤のものを挙げることができる。

①水酸基含有ビニル系樹脂

水酸基含有重合性不飽和単量体 (a) カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (b) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (c) を単量体成分とする重合体。

水酸基含有重合性不飽和単量体 (a)

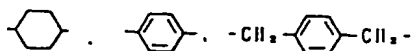
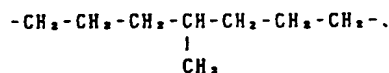
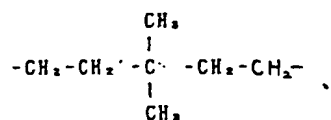
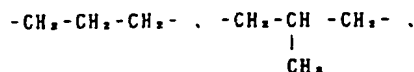
下記一般式 (1) ～ (4) で表わされる化合物を挙げることができる。

一般式 (1)

T₁ は同一もしくは異なって C₁₋₂₀ の2価の炭化水素基を示し、S及びUはそれぞれ0～10の整数、ただしSとUの和は1～10である。

一般式 (1) 及び (2) における「ヒドロキシアシル基」は C₁₋₂₀ の個のものである。具体的には、例えば -C₂H₄OH、-C₃H₆OH、-C₄H₈OH 等を挙げることができる。

一般式 (4) における C₁₋₂₀ の2価炭化水素基としては、例えば -CH₂-, -CH₂-CH₂-,



等を挙げることができる。



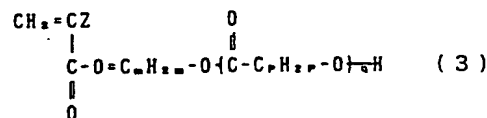
式中、R' は水素原子又はヒドロキシアシル基を示す。

一般式 (2)



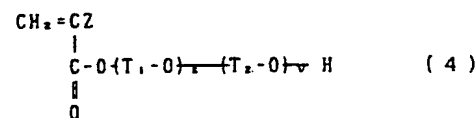
式中、R' は前記と同じ意味を有する。

一般式 (3)



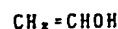
式中、Z は水素原子、メチル基を示し、m は2～8の整数、P は2～18の整数、q は0～7の整数を示す。

一般式 (4)



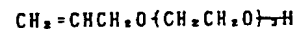
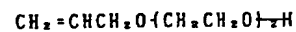
式中、Z は前記と同様の意味を有し、T₁ 及び

一般式 (1) の単量体成分としては、例えば



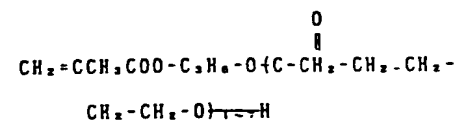
等を挙げることができる。

一般式 (2) の単量体成分としては、例えば



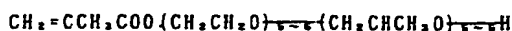
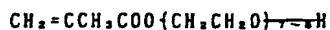
等を挙げることができる。

一般式 (3) の単量体成分としては、例えば



等を挙げることができる。

一般式 (4) の単量体成分としては、例えば、



等を挙げるができる。

更に、上記以外にも前記一般式(1)～(4)で表わされる水酸基含有不飽和単量体とεカプロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン類との付加物等が使用できる。

カルボキシ基含有重合性不飽和単量体(b)下記一般式(5)及び(6)で表わされる化合物を挙げるができる。

一般式(5)



式中、R²は水素原子又は低級アルキル基を表わし、R³は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシ基を示し、R⁴は水素原子、低級アルキル

基、無水フタル酸等)化合物1モルとの付加物も使用できる。

その他の重合性不飽和単量体(c)

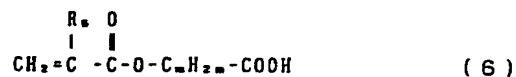
下記(c-1)～(c-6)のものを挙げるができる。

(c-1) オレフィン系化合物：例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、クロロブレン等。

(c-2) ビニルエーテル及びアリルエーテル：例えばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、4-メチル-1-ペンチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類、フェニルビニルエーテル、o-, m-, p-トリビニルエーテル等のアリールビニル

基又はカルボキシ低級アルキル基を示す。

一般式(6)



式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、mは前記と同様の意味を有する。

前記式(5)において低級アルキル基としてはC₄個以外のもの、特にメチル基が好ましい。

一般式(5)の例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等を挙げるができる。

また、一般式(6)の例としては、例えば2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、5-カルボキシペンチル(メタ)アクリレート等を挙げるができる。

また、上記以外にも水酸基含有重合性不飽和単量体(a)1モルと無水ポリカルボン酸(例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク

ルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類等。

(c-3) ビニルエステル及びプロベニルエステル：例えば酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、イソカブロン酸ビニル、ビバリック酸ビニル、カプリン酸ビニル等のビニルエステル及び酢酸イソプロベニルプロピオン酸イソプロベニル等のプロベニルエステル等。

(c-4) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～18のアル

キルエステル：アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル等。

(c-5) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン等。

(c-6) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

②水酸基含有フッ素樹脂

水酸基含有重合性不飽和単量体(a)、カルボキシ基含有重合性不飽和単量体(b)、含フッ素系重合性不飽和単量体(d)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(c)を単量体成分とする重合体。

含フッ素系重合性不飽和単量体(d)

下記一般式(7)及び(8)で表わされる化合物を挙げることができる。

CFCF_2 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2$ 、 CF_2CH_3 、 CF_2CHF_2 、 CF_2Br 、 CH_2Br 等を挙げることができる。

一般式(7)で表わされる単量体としては、例えば

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、
 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CClF}$ 、
 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ 、
 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CH}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_1$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CFC}_1$ 、
 $\text{CFC}_1\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、
 $\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ 、
 $\text{CFC}_1\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$ 、
 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CCl}_2\text{CF}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_2\text{ICF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{BrCH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CBr}=\text{CHBr}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCBr}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2\text{BrCF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ 、
 $\text{CF}_2\text{BrCH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、

一般式(7)



式中、Xは同一もしくは異なってH、C、Br、F、アルキル基又はハロアルキル基を示す。ただし、式中に少なくとも1個のFを含有する。

一般式(8)



式中、 R_n は前記と同様の意味を有し、 R_m はフルオロアルキル基を示し、nは1～10の整数を示す。

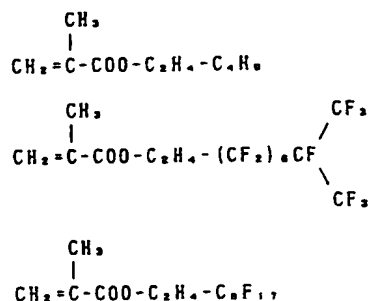
一般式(7)における「アルキル基」は $\text{C}_{1\sim}$ 個好ましくは $\text{C}_{1\sim 4}$ 個のものである。具体的には、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル基等を挙げることができる。また「ハロアルキル基」は $\text{C}_{1\sim}$ 個好ましくは $\text{C}_{1\sim 4}$ 個のものである。具体的には例えば CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 CH_2Cl 、 CH_2CF_2 、 CH_2C_1 、 CH_2C_2 、

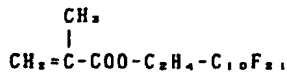
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}_2\text{CH}=\text{CHCFH}_2$ 、
 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$

等を挙げることができる。

一般式(8)における「フルオロアルキル基」は $\text{C}_{1\sim 2}$ 個のものである。具体的には、例えば C_1F_3 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2$ 、 C_1F_7 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 等を挙げることができる。

一般式(8)で表わされる単量体としては、例えば





等を挙げることができる。

③水酸基含有ポリエステル樹脂

多塩基酸（例えば（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）ピロメリット酸、（無水）トリメリット酸、（無水）コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸等の1分子中に2～4個のカルボキシル基を有する化合物）と、多価アルコール（例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリシクロデカンジメタノール等の1分子中に2～6個の水酸基を有するアルコール）とを水酸基及びカルボキシル基を有するようにエステル反応により得られる。上記以外にも一塩基酸（例えばヒマシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等の脂肪酸や安

①カルボキシル基含有ビニル樹脂

カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（b）及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体（b）を単量体成分とする重合体。

②カルボキシル基含有フッ素系樹脂

含フッ素系重合性不飽和単量体（d）、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（b）及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体（c）を単量体成分とする共重合体。これらの単量体成分は前記と同様のものが使用できる。

③カルボキシル基含有ポリエステル樹脂

前記多塩基酸と前記多価アルコールとを、エステル化して得られる樹脂を挙げることができる。

〔シラン基含有樹脂〕

前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含有シラン化合物とを反応させて得られる樹脂、並びに、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（b）、シラン基含有重合性不飽和単量体（e）及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体

（芳香酸等）が必要に応じて使用できる。

④水酸基含有ポリウレタン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をポリイソシアネート化合物（例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等）で変性させて得られるイソシアネート基を有さない樹脂。

⑤水酸基含有シリコン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をシリコン樹脂（例えばZ-6018、Z-6188（以上ダウコーニング社製品）、SH5050、SH6018、SH6188（以上、東レシリコン社製品））で変性させて得られるアルコキシシラン基及びシラノール基を有さない樹脂。

(A) 【カルボキシル基含有樹脂】

以下①～③のものを挙げることができる。

（c）を単量体成分とする共重合体等を挙げることができる。

イソシアネート基含有シラン化合物

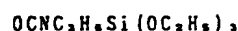
下記一般式（9）及び（10）で表わされる化合物を挙げることができる。

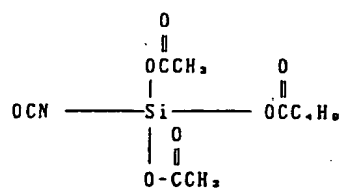
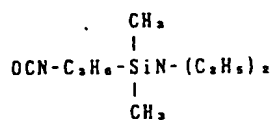
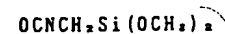
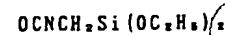
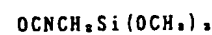
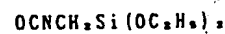
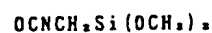
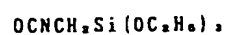
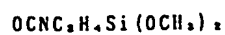


各式中Yは同一もしくは異なって水素原子、水酸基、加水分解性基、C₁-。アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。R'はC₁-。の2価炭化水素基を示す。

Yの少なくとも1個は、水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式（9）及び（10）で表わされる化合物の具体例としては、例えば

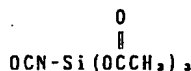
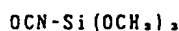
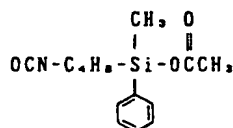
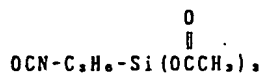
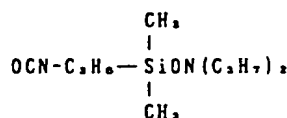
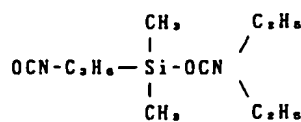
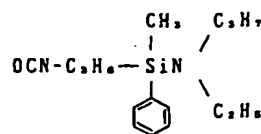
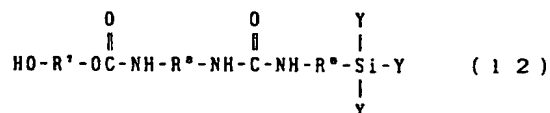




等を挙げることができる。

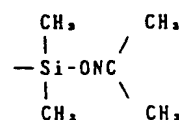
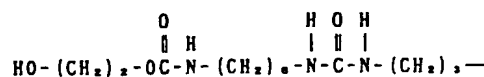
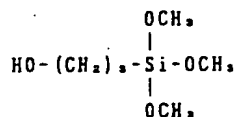
また、上記以外にも前記水酸基含有シラン化合物を前記ポリイソシアネート化合物と反応させて得られる化合物が使用できる。

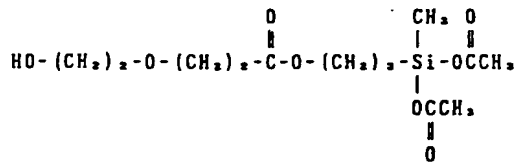
水酸基含有シラン化合物としては、例えば、下記一般式(11)～(13)で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、 R^1 及び Y は前記と同じ意味を有し R^2 は $\text{C}_1\sim 20$ の2価炭化水素基を示し、 R^3 、 R^4 及び Y は同一もしくは異なっているもよい。ただし、 Y のいずれか1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(11)～(13)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



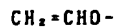
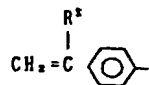
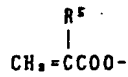


を挙げることができる。

シラン基含有重合性不飽和単量体 (e)

1分子中に、少なくとも1個のシラン基と、ラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。

ラジカル重合性不飽和基としては、例えば



式中、 R^1 は前記と同様の意味を有する。

等を挙げることができる。

シラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシブチルフェニルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシブチルフェニルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシブチルフェニルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリシラノール、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジヒドロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシブチルフェニルジヒドロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルヒドロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルヒドロキシシラン、

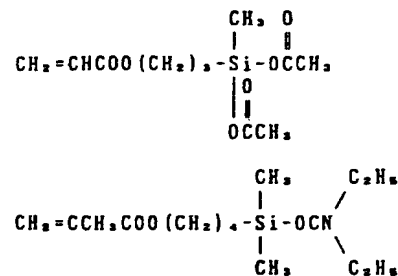
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\overset{\text{R}^1}{\text{C}}\text{COO}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(14)で表わされる化合物を挙げることができる。



式中、 R^1 、 R^2 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

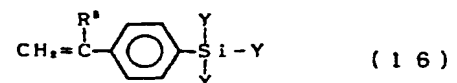
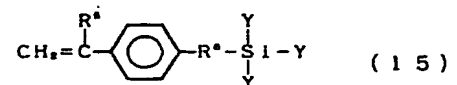
一般式(14)で表わされる化合物の具体例としては、例えば

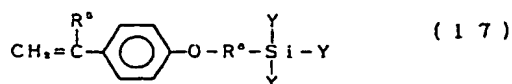
γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシ



を挙げることができる。

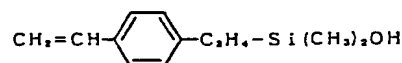
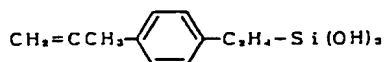
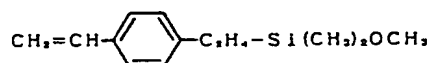
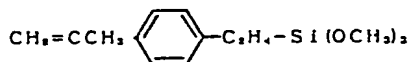
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\overset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(15)~(17)で表わされる化合物を挙げることができる。





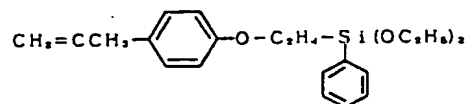
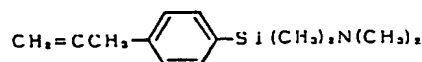
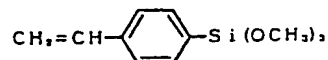
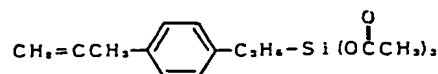
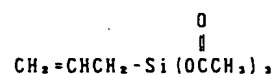
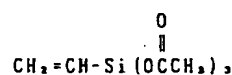
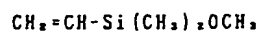
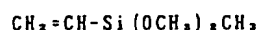
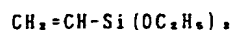
各式中、 R^* 、 R^* 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(15)～(17)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



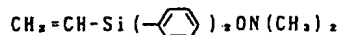
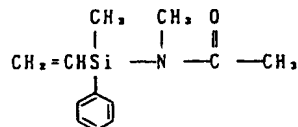
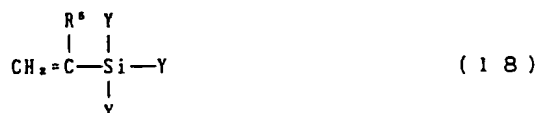
各式中、 R^* 、 R^* 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(18)及び(19)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^*)$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(18)及び(19)で表わされる化合物を挙げることができる。



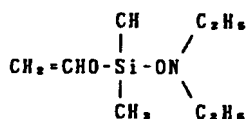
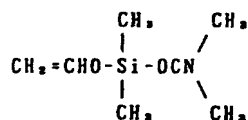
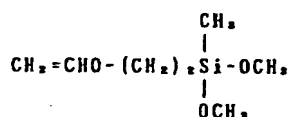
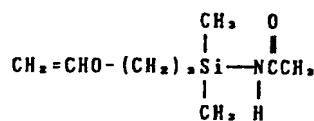
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHO}$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(20)及び(21)で表わされる化合物を挙げることができる。



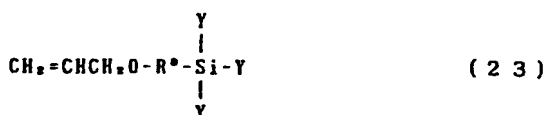
各式中、 R^* 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(20)及び(21)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



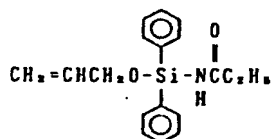
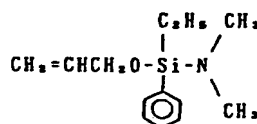
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(22)及び(23)で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、 R^n 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y のいずれか1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(22)及び(23)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



下記一般式(24)～(26)で表わされる化合物を挙げることができる。

上記ポリシロキサン不飽和単量体の具体例としては例えば



各式中、 Y' は同一もしくは異なって水素原子、水酸基及び加水分解性基、 R^n は同一もしくは異なって C_{1-10} アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。

一般式(24)～(26)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジiso-ブ

を挙げることができる。

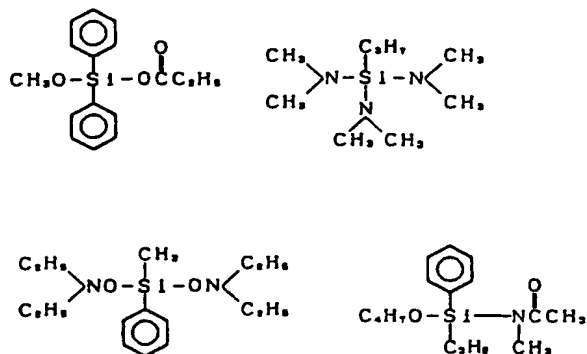
前記シラン基含有重合性不飽和単量体以外にも、該シラン基含有重合性不飽和単量体と、例えば

ポリシラン化合物(例えば一般式(24)～(26)で表わされる化合物)とを反応させて得られるシラン基と重合性不飽和基とを有するポリシロキサン不飽和単量体も同様に使用することができる。

[ポリシラン化合物]

1分子中に、珪素に直接結合した加水分解性基及び SiOH から選ばれる2個以上の基を有する化合物である。

ロピルジプロボキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブチロキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジ-iso-プロピオキシジバレロキシシラン、テトラシラノール



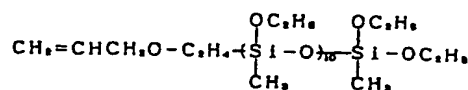
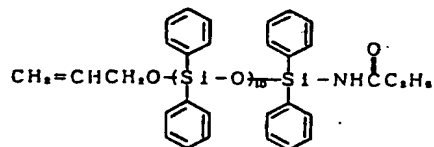
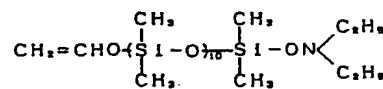
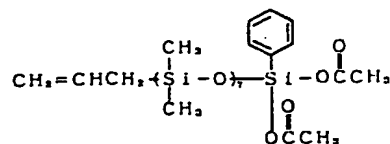
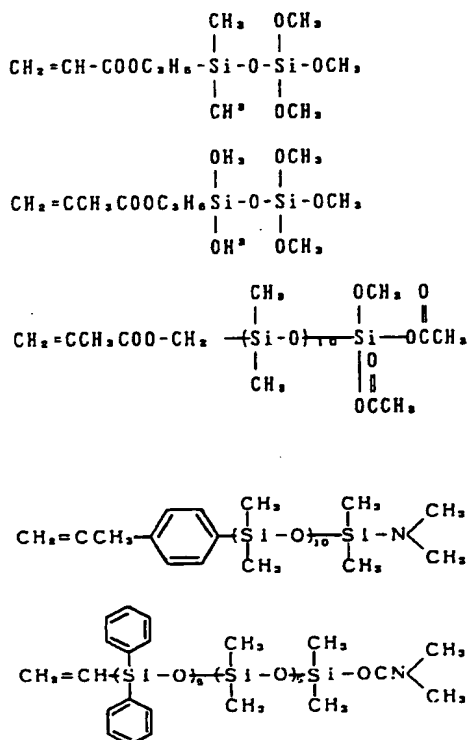
を挙げることができる。

また前記した以外にも前記ポリシラン化合物同志の縮合物も使用できる。

上記ポリシロキサン不飽和単量体の具体例としては例えば

上記一般式(14)の化合物と一般式(24)～(26)の少なくとも1種の化合物とを、前者30～0.001モル%、後者70～99.999モル%反応させて得られるポリシロキサン系マクロモノマー(例えば特開昭62-

275132号公報のもの)及び下記した化合物等を挙げることができる。



〔エポキシ基含有樹脂〕

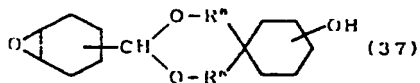
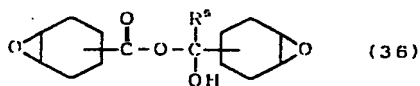
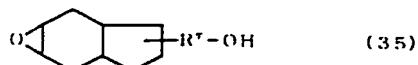
前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含有エポキシ化合物とを反応させて得られる樹脂、並びに、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (b)、エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (f) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (c) を単量体成分とする共重合体を挙げることができる。

イソシアネート基含有エポキシ化合物

水酸基含有エポキシ化合物と、前記ポリイソシアネート化合物とを反応させてエポキシ基とイソシアネート基が残るように反応させて得られるものを挙げるができる。

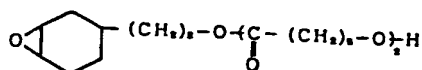
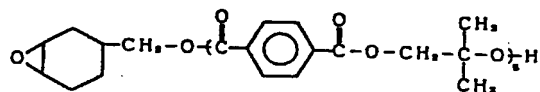
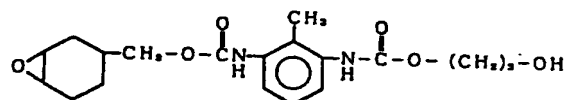
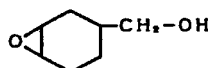
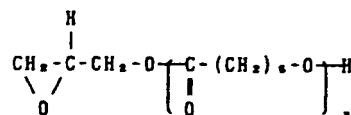
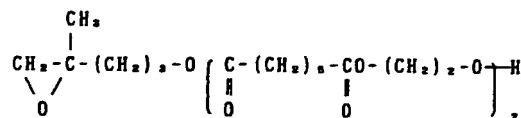
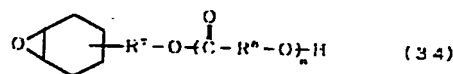
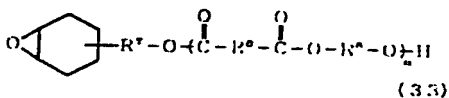
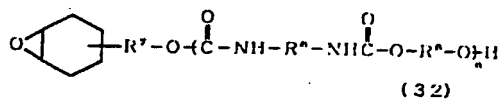
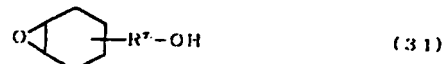
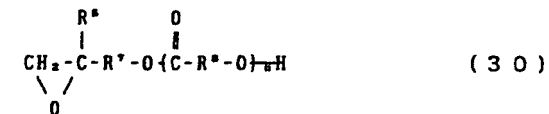
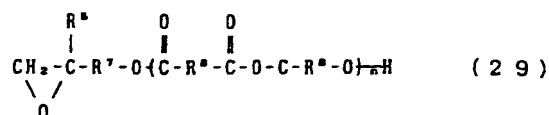
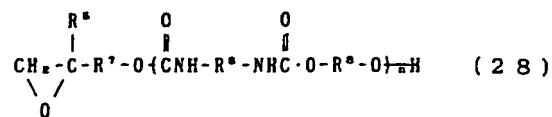
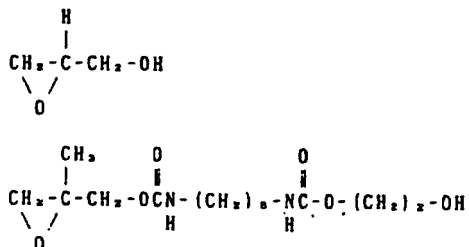
水酸基含有エポキシ化合物

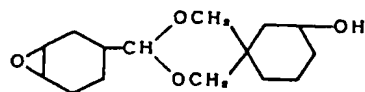
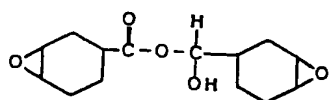
下記一般式 (27) ~ (37) で表わされる化合物を挙げるができる。



各式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び n は前記と同じ意味を有する。

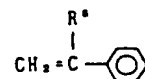
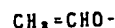
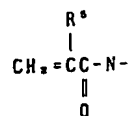
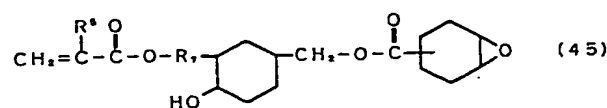
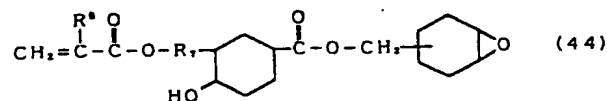
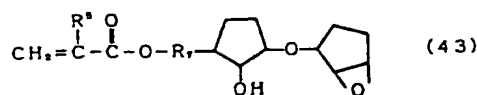
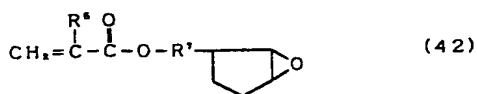
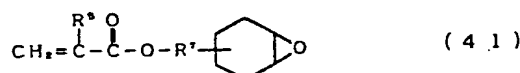
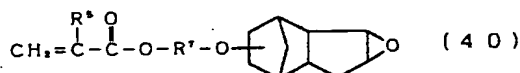
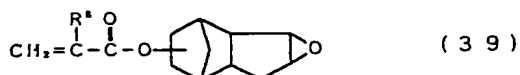
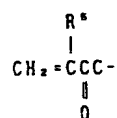
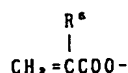
一般式 (27) ~ (37) で表わされる化合物の具体例としては、例えば





を挙げることができる。

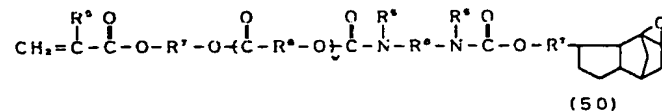
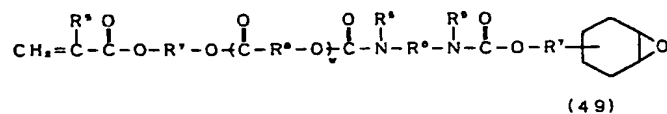
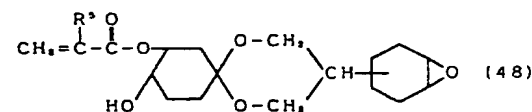
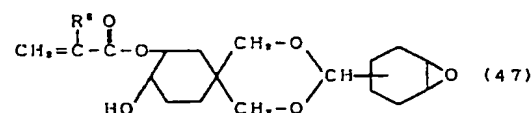
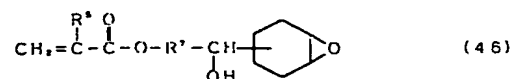
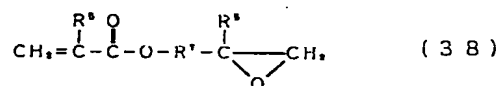
エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (f) としては 1 分子中にエポキシ基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。該エポキシ基は脂環式であっても脂肪族であっても良い。ラジカル重合性不飽和基としては、例えば



式中 R^5 は前記と同様の意味を有する。

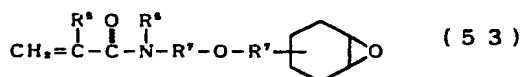
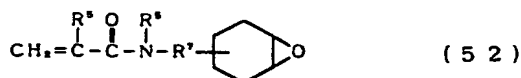
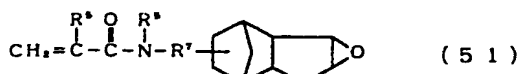
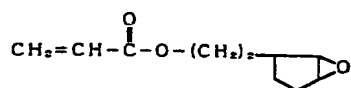
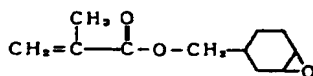
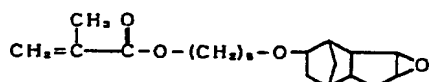
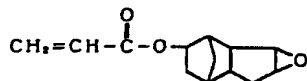
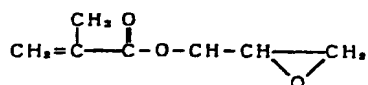
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $CH_2=CCOO-$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (38) ~ (50) で表わされる化合物を挙げることができる。



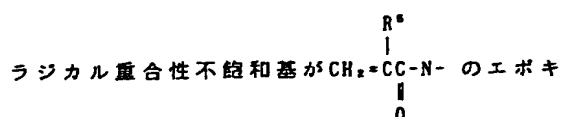
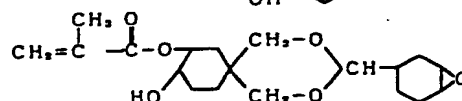
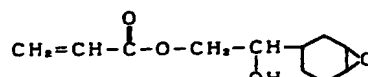
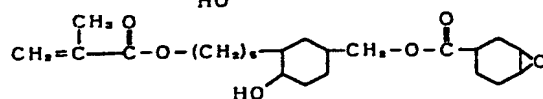
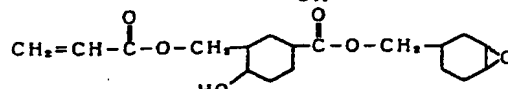
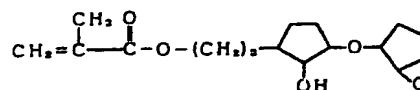
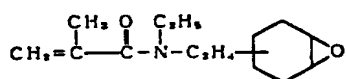
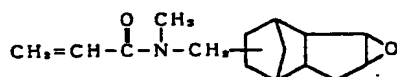
各式中、 R^0 、 R^1 、 R^2 は前記と同じ意味を有し、 R^0 、 R^1 及び R^2 は同一もしくは異なっているもよい。 w は 0 及び 1 ~ 10 の整数を示す。

一般式(38)～(50)で表わされる具体例としては、例えば

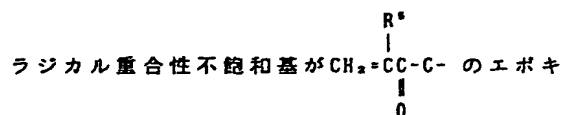
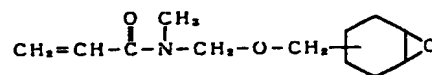


各式中、 R^* 及び R' は前記と同じ意味を有し、 R^* 及び R' は同一もしくは異なっているともよい。

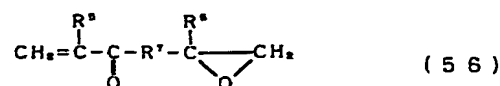
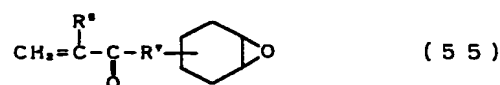
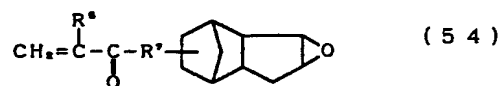
一般式(51)～(53)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



シ含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(51)～(53)で表わされるものを挙げるができる。

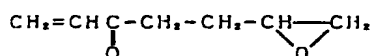
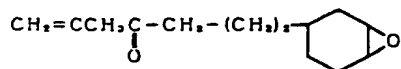
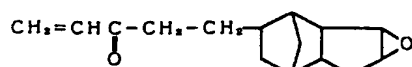


シ含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(54)～(56)で表わされる化合物を挙げることができる。

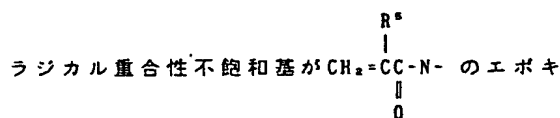


各式中、 R^5 及び R^7 は前記と同じ意味を有し、 R^5 及び R^7 は同一もしくは異なってもよい。

一般式 (54) ~ (56) で表わされる化合物の具体例としては例えば



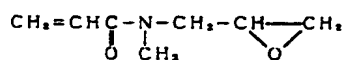
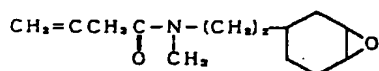
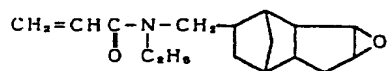
等を挙げることができる。



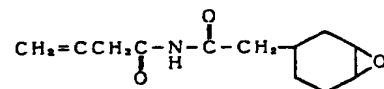
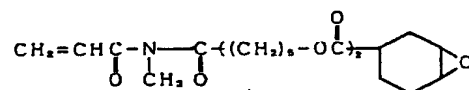
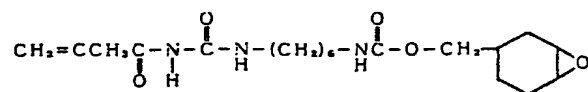
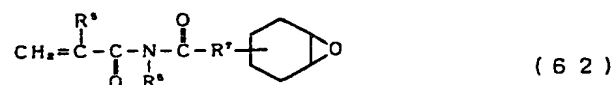
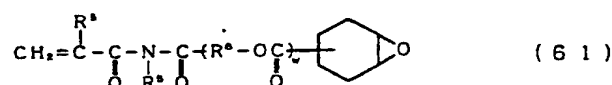
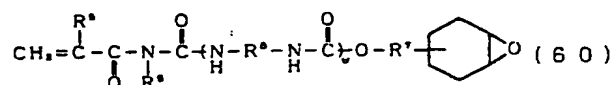
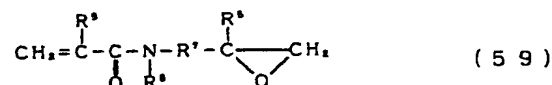
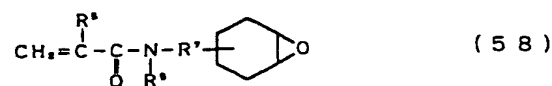
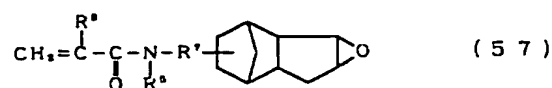
シ含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (57) ~ (62) で表わされる化合物を

各式中、 R^5 、 R^7 、 R^8 、及び w は前記と同様の意味を有し、 R^5 、 R^7 、及び R^8 は同一もしくは異なってもよい。

一般式 (57) ~ (62) で表わされる化合物の具体例としては、例えば

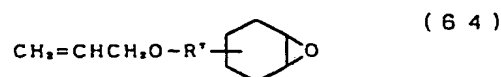
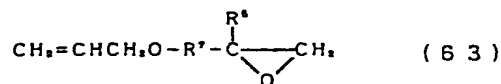


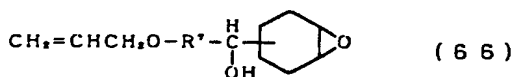
挙げることができる。



を挙げることができる。

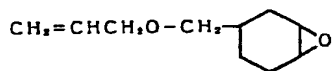
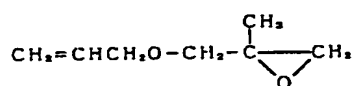
ラジカル重合性不飽和基が $CH_2=CHCH_2O-$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (63) ~ (66) で表わされる化合物を挙げることができる。





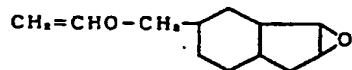
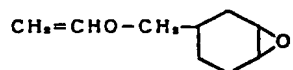
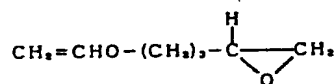
各式中、 R^* 及び R' は前記と同様の意味を有し、 R' は同一もしくは異なっているもよい。

一般式 (63) ~ (66) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



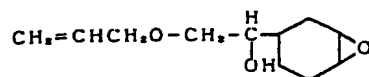
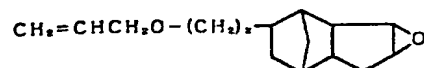
各式中、 R^* 及び R' は前記と同様の意味を有し、 R' は同一もしくは異なっているもよい。

一般式 (67) ~ (69) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



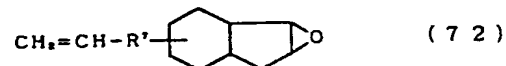
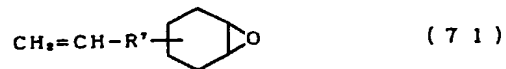
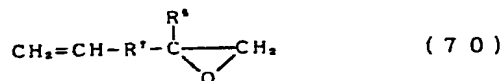
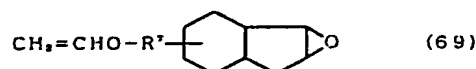
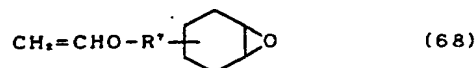
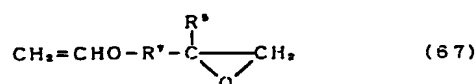
を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}-$ のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (70) ~ (72) で表わされる化合物を挙げることができる。



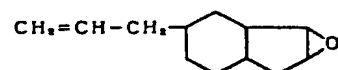
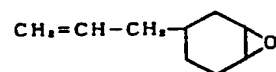
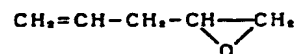
を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHO}-$ のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (67) ~ (69) で表わされる化合物を挙げることができる。



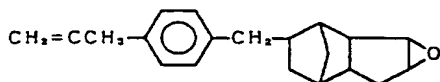
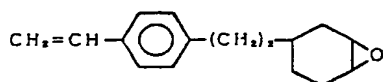
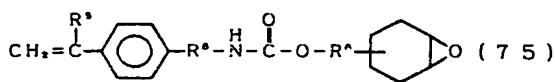
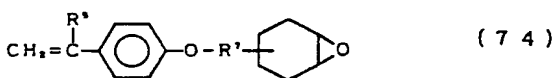
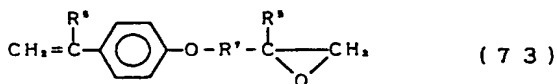
各式中、 R^* 及び R' は前記と同様の意味を有し、 R' は同一もしくは異なっているもよい。

一般式 (70) ~ (72) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^*)-\text{C}_6\text{H}_4-$ のエポキシ基含有不飽和単体としては、例えば下記一般式 (73) ~ (77) で表わされる化合物を挙げることができる。



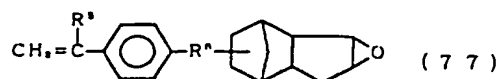
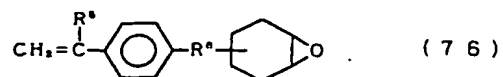
を挙げることができる。

(a) 樹脂で使用する化合物 (B) は、前記樹脂 (A) 中の官能基と反応する官能基とエポキシ基とを1分子中にそれぞれ1個以上有するものである。該樹脂 (A) 中の官能基と反応する官能基がエポキシ基と同一のものであってもさしつかえない。該官能基がエポキシ基と同一の場合には、1分子中にエポキシ基を2個以上含有する必要がある。

代表的な化合物 (B) については前記水酸基含有エポキシ化合物、前記イソシアネート基含有エポキシ化合物、シラン基含有エポキシ化合物、ポリエポキシ化合物等を挙げることができる。

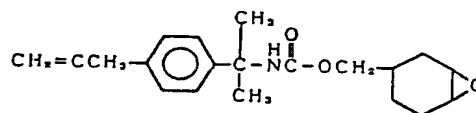
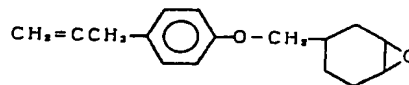
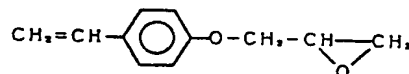
[シラン基含有エポキシ化合物]

下記一般式 (78) ~ (81) で表わされる化

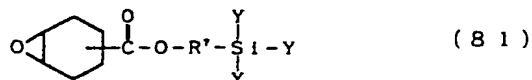
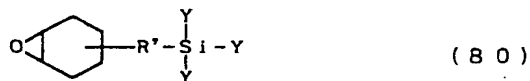
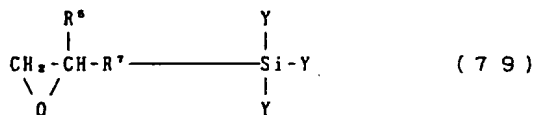
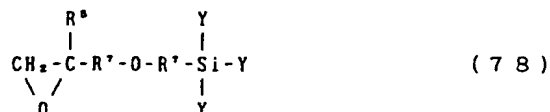


各式中、 R^* 、 R' 及び R^* は前記と同様の意味を有し、 R^* 及び R^* は同一もしくは異なってもよい。

一般式 (73) ~ (77) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



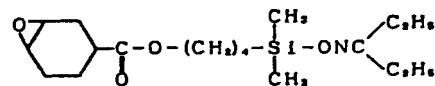
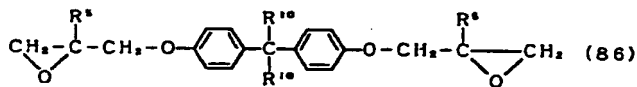
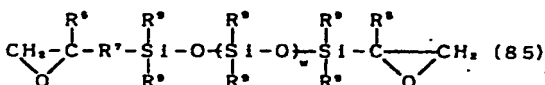
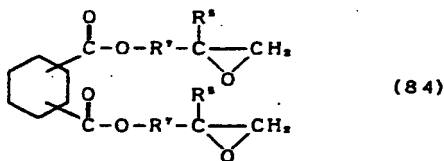
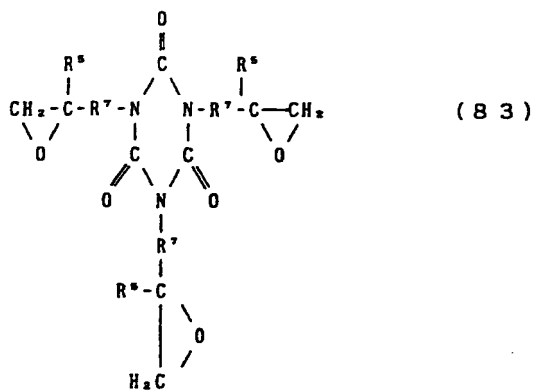
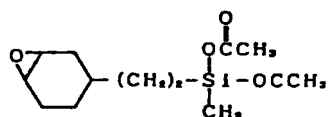
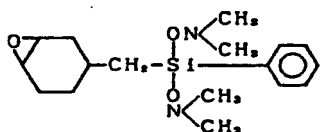
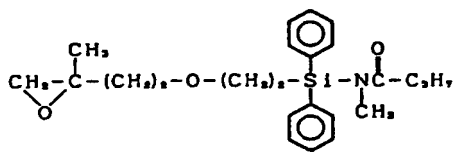
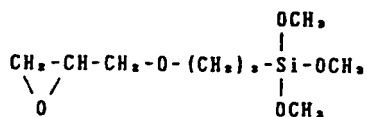
合物を挙げることができる。



各式中、 R^* 及び R' は、前記と同じ意味を有し、 R' は同一もしくは異なってもよい。 Y は同一もしくは異なって水素原子、水酸基、加水分解性基、 C_{1-10} アルキル基、アリール基、アラキル基を示す。ただし、 Y の少なくとも1個は

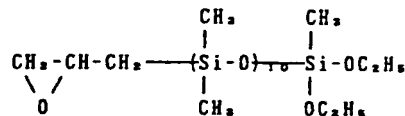
水素原子、水酸基又は加水分解性基である。

一般式(78)～(81)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



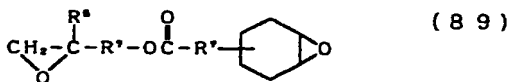
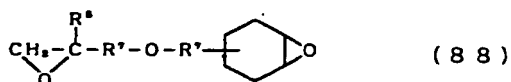
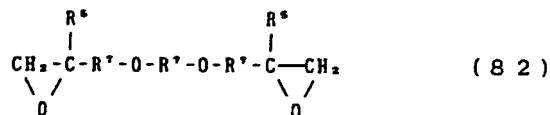
等を挙げることができる。

また、上記した以外にも一般式(78)～(81)で表わされる化合物を後記ポリシラン化合物〔例えば一般式(24)～(26)で表わされる化合物〕と縮合させて得られる化合物も使用できる。具体的には、例えば下記のを挙げることができる。



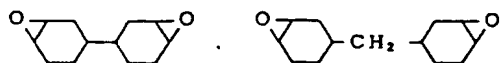
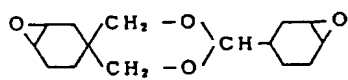
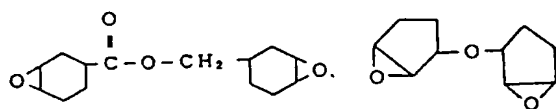
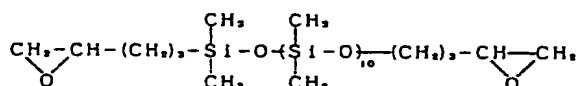
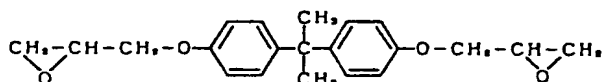
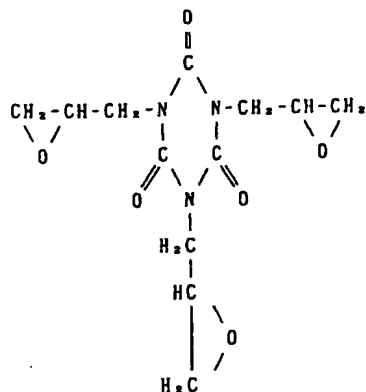
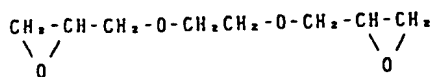
〔ポリエポキシ化合物〕

下記一般式(82)～(89)で表わされる化合物を挙げるすることができる。

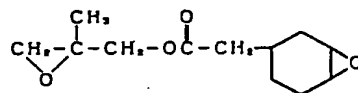
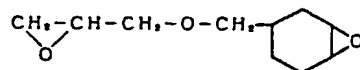
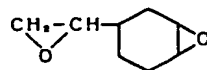
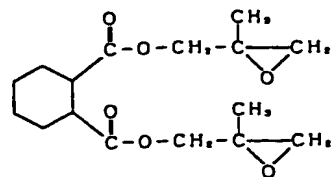


式中、 R^* 及び R^w 及び w は前記と同じ意味を有し、 R^* 及び R^w は同一もしくは異なってもよい。また、 R^* は同一もしくは異なって C_{1-10} のアルキル基、フェニル基、アリール基、アラール基、 R^{10} は同一もしくは異なって水素原子、 C_{1-10} アルキル基を示す。

一般式(82)～(89)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



等、 CH_2OH と下記したポリイソシアネート化合物との付加物（使用し得るポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類：水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類：トリレンジイソシアネートもしくは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類の



等を挙げることができる。

また、上記以外にも、例えば下記のものが使用できる。

如き有機ジイソシアネートそれ自体、またはこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の重合体、更にはイソシアネート・ビウレット体等が挙げられるが、それらの代表的な市販品の例としては「バーノック D-750、-800、DN-950、-970 もしくは 15-455」〔以上、大日本インキ化学工業㈱製品〕、「デスモジュール L、NHL、IL もしくは N3390」〔西ドイツ国バイエル社製品〕、「タケネート D-102、-202、-110N もしくは -123N」〔武田薬品工業㈱製品〕、「コロネート L、HL、EH もしくは 203」〔日本ポリウレタン工業㈱製品〕または「デュラネート 24A-90CX」〔旭化成工業㈱製品〕等である）：

と多塩基酸との付加物：分子中に、例えば 等の不飽和基を有するエ

ステル化物（例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、トリメチロールプロパン及び1, 4-ブタンジオール等をエステル化反応して得られるGPCピーク分子量900のエステル化物）を過酢酸等で酸化させて得られるもの等が挙げられる。

上記した(a)樹脂以外にもエポキシ基含有重合性不飽和単量体(f)、シラン基含有重合性不飽和単量体(e)、カルボキシル基含有不飽和単量体(b)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(c)を単量体成分とする共重合体を挙げるができる。

(b) 樹脂

シラン基を含有するカルボン酸樹脂(I)は、1分子中にそれぞれ平均1個以上のカルボキシル基とシラン基を有し、GPCピーク分子量約1000~200000、好ましくは約3000~80000のものである。

カルボキシル基が平均1個より少ないと硬化性が劣るので好ましくない。カルボキシル基の数は耐候性、耐水性等の観点から平均50個以下であ

約200000を上回ると粘度が上昇し塗装作業性が劣るものとなり好ましくない。

樹脂(II)としては、例えば前記(a)樹脂に記載のものを用いてシラン基を含有させないようにして調製して得られるエポキシ基及びカルボキシル基を含有する樹脂を使用することができる。

樹脂(I)と樹脂(II)は、通常エポキシ基/シラン基との比が約1/5~100/1、好ましくは約1/1~10/1になる様に配合できる。樹脂(I)及び樹脂(II)のエポキシ基とシラン基が上記範囲を下回ると硬化性に劣り、耐キシロール性、硬度、機械的特性に劣る塗膜となるので好ましくない。

(c) 樹脂

シラン基を含有するカルボン酸樹脂(I)としては例えば前記(b)樹脂に記載のものと同様のものが使用できる。カルボン酸樹脂(I)は前記と同様の理由から同範囲のシラン基数、カルボキシル基数、分子量を有することができる。

ることが好ましい。また、シラン基が上記範囲を下回ると硬化性が劣るものとなり好ましくない。分子量が1000未満では物性、耐候性等が劣り、他方、約200000を上回ると粘度が上昇し塗装作業性が劣るものとなり好ましくない。

樹脂(I)としては、例えば前記(a)樹脂に記載のものを用いてエポキシ基を含有させないように調製して得られるシラン基及びカルボキシル基を含有する樹脂を使用することができる。

エポキシ基を含有するカルボン酸樹脂(II)は、1分子中にそれぞれ平均1個以上のカルボキシル基、及びエポキシ基を有し、GPCピーク分子量が約1000~200000、好ましくは約3000~80000のものである。カルボキシル基が平均1個より少ないと硬化性が劣るので好ましくない。カルボキシル基の数は耐候性、耐水性等の観点から平均50個以下であることが好ましい。また、エポキシ基が上記範囲を下回ると硬化性が劣るものとなり好ましくない。分子量が約1000未満では物性、耐候性等が劣り、他方、

エポキシ基を含有する樹脂(III)としては、例えばカルボキシル基を含有しない水酸基含有樹脂(例えば前記水酸基含有樹脂からカルボキシル基成分を除いて製造したもの)と前記イソシアネート基含有エポキシ化合物とを反応させて得られる樹脂、並びに、エポキシ基含有重合性不飽和単量体(f)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(c)を単量体成分とする重合体を挙げることができる。

また、エポキシ基を含有する化合物(III)としては前記ポリエポキシ化合物と同様のものを使用することができる。

樹脂又は化合物(III)は、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有し、GPCピーク分子量が約100~200000、好ましくは約150~80000のものである。エポキシ基が上記範囲を下回ると硬化性が劣るものとなり好ましくない。分子量が約100未満では物性、耐候性等が劣り、他方、約200000を上回ると粘度が上昇し塗装作業性が劣るものとなり好ましくな

い。

樹脂 (I) と樹脂又は化合物 (III) は、通常エポキシ基／シラン基との比が約 1 / 5 ~ 100 / 1、好ましくは約 1 / 1 ~ 10 / 1 になる様に配合できる。エポキシ基とシラン基が上記範囲を下回ると硬化性に劣り、耐キシロール性、硬度、機械的特性に劣る塗膜となるので好ましくない。

(d) 樹脂

エポキシ基を含有するカルボン酸樹脂 (II) としては、前記 (b) 樹脂に記載の樹脂と同様のものを使用することができる。カルボン酸樹脂 (II) は前記と同様の理由から同範囲のエポキシ基数、カルボキシル基数、分子量を有することができる。

シラン基を含有する樹脂 (IV) としては、カルボキシル基を含有しない水酸基含有樹脂 (例えば、前記水酸基含有樹脂からカルボキシル基成分を除いて製造したもの) と前記イソシアネート基含有シラン化合物とを反応させて得られる樹脂、

にも、(a) ~ (d) 樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂とカルボン酸樹脂 (又は化合物) (シラン基及び／又はエポキシ基を有することができる。) との混合物；シラン基とエポキシ基を有する樹脂 (又は化合物) とカルボン酸樹脂 (又は化合物) (シラン基及び／又はエポキシ基を有することができる。) との混合物；シラン基含有樹脂 (又は化合物)、エポキシ基含有樹脂 (又は化合物)、カルボン酸樹脂 (又は化合物) (シラン基及び／又はエポキシ基を有することができる。) との混合物等も使用できる。該シラン基及び／又はエポキシ基を有さないカルボン酸樹脂は例えば前記シラン基及び／又はエポキシ基を有するカルボン酸樹脂の製造においてシラン基及びエポキシ基を有する成分を使用しないで製造することにより得られるものが使用できる。

前記した各配合成分は、従来公知の方法で得ることができる。即ち、水酸基とイソシアネート基との反応、シラン基の縮合反応、共重合反応等は従来公知の方法に基づいて実施できる。例え

並びに、前記シラン基含有重合性不飽和単量体 (e) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (c) を単量体成分とする重合体を挙げることができる。

また、シラン基を含有する化合物 (IV) としては、前記ポリシラン化合物と同様のものを使用することができる。

樹脂又は化合物 (IV) は、1 分子中に平均 1 個以上のシラン基を有し、GPC ピーク分子量が約 110 ~ 200000、好ましくは約 130 ~ 80000 のものである。シラン基が上記範囲を下回ると硬化性が劣るものとなり好ましくない。分子量が約 110 未満では物性、耐候性等が劣り、他方、約 200000 を上回ると粘度が上昇し塗装作業性が劣るものとなり好ましくない。樹脂 (II) と樹脂 (IV) 又は化合物 (IV) は、通常エポキシ基／シラン基との比が約 1 / 5 ~ 100 / 1、好ましくは約 1 / 1 ~ 10 / 1 になる様に配合できる。

本発明において、上記 (a) ~ (d) 樹脂以外

ば水酸基とイソシアネート基との反応は室温 ~ 130℃ で 30 ~ 360 分間程度で充分である。シラン基の縮合反応は酸触媒 (例えば塩化水素酸、硫酸、ギ酸、酢酸等) の存在下で約 40 ~ 150℃ で程度で約 1 ~ 約 24 時間加熱で充分である。また共重合反応としては、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の合成反応と同様の方法、条件で得ることができる。この様な合成反応の一例としては、各単量体成分を有機溶剤に溶解もしくは、分散せしめ、ラジカル重合開始剤の存在下で 60 ~ 180℃ 程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は、通常 1 ~ 10 時間程度とすればよい。また、有機溶剤としては、使用する単量体又は化合物と不活性なもの、例えばエーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。またラジカル開始剤としては、通常用いられているものをいずれも用いることができ、その一例として、過酸化ベンゾイ

ル、 γ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、等の過酸化物、アゾイソブチルニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を挙げることができる。

本発明樹脂において、前記した樹脂又は共重合体を他の樹脂（例えばビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等）と化学結合させた変性樹脂も同様に使用することができる。

本発明樹脂に水酸基及びカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物を混合すると硬化性に優れた塗膜が形成できることから好ましい。該化合物は1分子中に該官能基を平均2個以上有し、GPCピーク分子量約1000~20000、好ましくは約3000~8000のものが好適である。

本発明有機液体は、前記樹脂を例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶

剤、例えばイソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、エチルアシルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アシル、2-エチルヘキシルアセテート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して用いることもできるが、一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エステル系またはケトン系溶剤を組合わせたものが好適に使用される。さらに、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド、テトラクロロヘキサフルオロブタンなども必要により使用できる。

上記単量体の重合はラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2-アゾイソブチロニトリル、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤等に、溶解又は分散することにより得られるものである。

本発明非水分散液は該樹脂を含有する非水分散液である。

非水分散液について次に述べる。

分散安定剤の存在下に、1種以上のラジカル重合性不飽和単量体と重合開始剤とを該単量体と分散安定剤とは溶解するが、その単量体から得られる重合体粒子は溶解しない有機溶剤中に添加し、重合反応を行なわせることにより非水分散液を製造することができる。非水分散液の粒子成分となるポリマーを形成するのに用い得る単量体の種類としては既に記載したすべての単量体を使用することができる。好ましくは粒子成分となるポリマーは使用している有機溶剤に溶解してはならないので、高極性の単量体を多く含む共重合体である。すなわちメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニト

系溶剤、例えばイソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、エチルアシルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アシル、2-エチルヘキシルアセテート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して用いることもできるが、一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エステル系またはケトン系溶剤を組合わせたものが好適に使用される。さらに、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド、テトラクロロヘキサフルオロブタンなども必要により使用できる。

上記単量体の重合はラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2-アゾイソブチロニトリル

ル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開始剤が挙げられ、これら重合開始剤は一般に、重合に供される単量体100重量部当り0.2～10重量部範囲内で使用することができる。上記重合の際に存在させる分散安定剤樹脂の使用配合は、該樹脂の種類に応じて広い範囲から選択できるが、一般には該樹脂100重量部に対してラジカル重合性不飽和単量体を3～240重量部程度、好ましくは5～82重量部とするのが適当である。

本発明においては、分散安定剤樹脂と重合体粒子とを結合させることによって、非水分散液の貯蔵安定性を向上させるとともに、透明性、平滑性、機械的特性に優れた硬化膜を形成することができる。該分散安定剤樹脂と重合体粒子とを結合させる方法として、重合性二重結合を有する分散安定剤の存在下でラジカル重合性不飽和単量体を重合させることによって行なうことができ

るものであり、該官能基成分が分散安定剤成分、粒子成分中に同一もしくは異なって存在することができる。更に、該非水分散液には有機溶液型の樹脂をバインダー成分として添加することができる。該バインダー成分を添加した場合には上記3成分の官能基が分散安定剤成分、粒子成分、バインダー成分中に同一もしくは異なって存在することができる。代表的な例として、例えばエポキシ基、シラン基及びカルボキシル基を同一樹脂中に有する分散安定剤（例えば(a)樹脂）の存在下で上記官能基を有さないラジカル重合性不飽和単量体を重合させた非水分散液及びこの非水分散液にバインダー成分（例えば(d)樹脂）を配合した非水分散液、上記基を有さない分散安定剤の存在下でエポキシ基、シラン基及びカルボキシル基を有する単量体を必須成分とし、重合させた非水分散液及びこの非水分散液に上記官能基を有さないバインダー成分を配合した非水分散液、エポキシ基を有する分散安定剤の存在下で、カルボキシル基を必須成分とする単量体を重合させたのちシ

る。

重合性二重結合を導入する方法としては、該樹脂中のオキシラン基の一部にアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸を付加するのが、もっとも便利であるが、その他にあらかじめ樹脂中に含有させておいた水酸基にイソシアノエチルメタクリレートなどのイソシアネート基含有単量体を付加する方法などがある。

更に、分散安定剤と重合性粒子とを結合させる方法として、上記した以外に、重合体粒子を形成する単量体成分として、例えば γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシブチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリシラノール等の反応性単量体を使用することによって結合できる。

本発明非水分散液は、シラン基、エポキシ基及びカルボキシル基を必須官能基成分として含有す

ラン基含有成分を配合した非水分散液及びこの非水分散液にバインダー成分（例えば(d)樹脂）を配合した非水分散液等を挙げることができる。

本発明非水分散液は、前記した構成を有することから組成物の塗装時の固形分を大幅に上昇させることができ、しかも塗装後の粘度が高くなるためにクレ、流れ等のない仕上がり外観に優れた膜が形成できる。更にその形成された被膜は、被膜の連続相がシロキサン結合を有する光、化学的に安定な被膜であり、該被膜中の重合体粒子成分が該連続相により安定化されているとともに被膜が粒子成分により補強されているので、光、化学的性質に優れ、しかも耐衝撃性等の機械的特性に優れる。

本発明水性液体は前記樹脂中のカルボキシル基の一部もしくは全部を塩基性化合物で中和させ水性化することにより得ることができる。水性液体で使用する樹脂酸価は、カルボキシル基含有樹脂の酸価が約20～200、好ましくは約30～

150である。酸価が約20未満になると、水性液体の貯蔵安定性が劣り、他方、酸価が約200より大きいと耐水性が劣るので好ましくない。上記塩基性化合物としては、例えばモノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、ピリジン、ピペリジン等の環状アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基及びアンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等を挙げることができる。

本発明硬化性組成物は、前記樹脂、有機液体及び水性液体に(1)有機金属化合物、(2)ルイス酸、(3)プロトン酸及び(4) $Si-O-Al$ 結合を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の硬化反応触媒を含有させてなるものである。

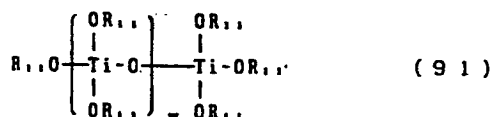
(1) 有機金属化合物

例えば金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、金属アルキル化合物等を挙げることがで

る。ドデシル、トリデシル、テトラデシル、オクタデシル等を、アルケニル基としては、ビニル、アリル等をそれぞれ例示できる。

一般式(90)で表わされるアルミニウムアルコラート類としては、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ n -プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ n -ブトキシド、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリ sec -ブトキシド、アルミニウムトリ $tert$ -ブトキシド等があり、特にアルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ sec -ブトキシド、アルミニウムトリ n -ブトキシド等を使用するのが好ましい。

チタニウムキレート化合物は、例えば一般式



[式中、 w 及び R_{11} は前記と同じ意味を示す。]で表わされるチクネートを挙げることができる。

きる。

[金属アルコキシド化合物]

例えばアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、カルシウム、バリウム等の金属類にアルコキシ基が結合した化合物を挙げることができる。これらの化合物は会合していてもかまわない。中でも好ましくはアルミニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドである。これら好ましい金属アルコキシド化合物について下記に例示する。

アルミニウムアルコキシドは、例えば一般式



[式中、 R_{11} は、同一もしくは異なって炭素数1~20のアルキル基又はアルケニル基を示す。]

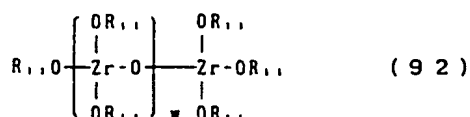
で表わされるアルミニウムアルコキシドを挙げることができる。

炭素数1~20のアルキル基としては、前記炭素数1~10のアルキル基に加えて、ウンデシ

一般式(91)で表わされるチクネート類としては、 w が1のものでは、テトラメチルチクネート、テトラエチルチクネート、テトラ n -プロピルチクネート、テトライソプロピルチクネート、テトラ n -ブチルチクネート、テトライソブチルチクネート、テトラ $tert$ -ブチルチクネート、テトラ n -ペンチルチクネート、テトラ n -ヘキシルチクネート、テトライソオクチルチクネート、テトラ n -ラウリルチクネート等があり、特にテトライソプロピルチクネート、テトラ n -ブチルチクネート、テトライソブチルチクネート、テトラ $tert$ -ブチルチクネート等を使用すると好適な結果を得る。また、 w が1以上のものについては、テトライソプロピルチクネート、テトラ n -ブチルチクネート、テトライソブチルチクネート、テトラ $tert$ -ブチルチクネートの2量体から11量体(一般式(91)における $w=1\sim 10$)のものが好適な結果を与える。

ジルコニウムキレート化合物は、例えば一般

式



〔式中、w 及び $R_{1,1}$ は前記と同じ意味を示す。〕

で表わされるジルコネートを挙げるができる。

一般式 (92) で表わされるジルコネート類としては、テトラエチルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネート、テトラ-n-ペンチルジルコネート、テトラ-tert-ペンチルジルコネート、テトラ-tert-ヘキシルジルコネート、テトラ-n-ヘプチルジルコネート、テトラ-n-オクチルジルコネート、テトラ-n-ステアリルジルコネート等があり、特にテトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-プロピルジル

コネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネート等を使用すると好適な結果を得る。また、w が 1 以上のものについては、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネートの 2 量体から 11 量体 (一般式 (92) における $w = 1 \sim 10$) のものが好適な結果を与える。また、これらジルコネート類同志が会合した構成単位を含んでいても良い。

〔金属キレート化合物〕

アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物が好ましい。また、これらのキレート化合物のなかでも、ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を安定なキレート環を形成する配位子として含むキレート化合物が好ましい。

ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物としては、β-ジケトン類 (アセチルアセトン等)、アセト酢酸エステル類 (アセト酢酸メチル等)、マロン酸エステル類 (マロン酸エチル等)、及び β 位に水酸基を有するケトン類 (ダイアセトンアルコール等)、β 位に水酸基を有するアルデヒド類 (サリチルアルデヒド等)、β 位に水酸基を有するエステル類 (サリチル酸メチル) 等を使用することができる。特に、アセト酢酸エステル類、β-ジケトン類を使用すると好適な結果が得られる。

アルミニウムキレート化合物としては、前記アルミニウムアルコキシド 1 モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常 3 モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。特に好ましいアルミニウムキレート化合物としては、例えば、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (n-プロピルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (イソプロピ

ルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (n-ブチルアセトアセテート) アルミニウム、イソプロポキシビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス (アセチルアセトナト) アルミニウム、トリス (プロピオニルアセトナト) アルミニウム、ジイソプロポキシプロピオニルアセトナトアルミニウム、アセチルアセトナト・ビス (プロピオニルアセトナト) アルミニウム、モノエチルアセトアセテートビス (アセチルアセトナト) アルミニウム、トリス (アセチルアセトナト) アルミニウム等を挙げるができる。

チタニウムキレート化合物としては、前記チタニウムアルコキシド 1 モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常 4 モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調整することができる。特に好ましいチタニウムキレート化合物としては、例えば、ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセト

アセテート) チタネート、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトナト) チタネート、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトナト) チタネート等を挙げることができる。

ジルコニウムキレート化合物としては、前記ジルコニウムアルコキシド1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常4モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調整することができる。特に好ましいジルコニウムキレート化合物としては、例えば、テトラキス (アセチルアセトナト) ジルコニウム、テトラキス (n-プロピルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナト) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物を挙げることができる。

該アルミニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物は、いずれか1種を用いても良いし、2種以上を適宜

タンズルホン酸、エタンズルホン酸、トリフロトタンズルホン酸、ベンゼンズルホン酸、P-トリエンスルホン酸等の有機プロトン酸類；リン酸、亜リン酸ホスフィン酸、ホスホン酸、硫酸、過塩素酸等の無機プロトン酸類を挙げることができる。

(4) Si-O-Al結合を有する化合物

該化合物としては、具体的には例えばケイ酸アルミニウムを挙げることができる。

上記硬化反応触媒の中でも金属キレート化合物は硬化性に優れた塗膜を形成できることからこのものを使用することが好ましい。

(1) ~ (3) 架橋反応硬化剤の配合量は前記樹脂組成物、有機液体及び水性液体の固形分100重量部に対して0.01~30重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと架橋反応硬化性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと硬化物中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1~10重量部で、より好ましい配合量は

併用しても良い。

[金属アルキル化合物]

該化合物はアルミニウム、亜鉛等の金属にアルキル基、好ましくはC₁~₁₀のアルキル基が結合したものである。具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等を挙げることができる。

(2) ルイス酸

金属ハロゲン化物又は金属にハロゲンと他の置換基を共有する化合物並びにこれらの化合物の錯塩を挙げることができる。具体的には、例えば $AlCl_3$ 、 $AlCF_3$ 、 AlF_3 、 $AlEtCl_2$ 、 $AlEt_2Cl$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiF_4 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrBr_4$ 、 ZrF_4 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 PCl_3 、 PCl_5 、 GaI_3 、 GaF_3 、 InF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot (OC_2H_5)_2$ 、 $BF_3 \cdot (OC_2H_5)_3$ 、 $BCl_3 \cdot (OC_2H_5)_2$ 、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$ 、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_4OH$ 、 $BF_3 \cdot NHCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $PF_5 \cdot S-(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 等を挙げることができる。

(3) プロトン酸

該プロトン酸としては、具体的には、例えばメ

1~5重量部である。

また(4) 架橋反応硬化剤の配合量は前記樹脂、有機液体及び水性液体の固形分100重量部に対して1~100重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと架橋硬化性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと塗膜の物性が低下する傾向にあるので好ましくない。

本発明塗料組成物は前記樹脂組成物、有機液体、水性液体及び硬化性組成物を必須成分として含有するものである。

該塗料組成物には必要に応じて、例えば顔料、顔料分散剤、流動調整剤等を添加することができる。更に、貯蔵安定性を向上させる目的として前記キレート化剤や硬化性を向上させるのに前記ポリエポキシ化合物等も添加することができる。

該顔料としては、例えば無機顔料、有機顔料等を配合できる。無機顔料としては、酸化物系 (二酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム等)、水酸化物系 (アルミナホワイト等)、硫酸塩系 (沈降性硫酸バリウム等)、炭酸塩系 (沈降性炭酸カル

シウム系等)、硫酸塩系(クレー等)、炭素系(カーボンブラック等)、金属粉(アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末等)が挙げられる。また有機顔料としては、アゾ系(レーキレッド、ファーストイエロー等)、フタロシアニン系(フタロシアニンブルー等)を挙げることができる。

本発明塗料組成物は例えば静電塗装(ベル型、REA型等)、エアースプレー塗装、ハケ塗装、ローラー塗装、浸漬塗装等の従来用いられている手段によって塗装することができる。

本発明塗料組成物は各種金属もしくは各種プラスチック系材に対してプライマーとして使用したり、また中塗り、上塗り用塗料として使用できる。

作用

本発明の樹脂組成物は、前記硬化反応触媒の存在下でエポキシ基、シラン基及びカルボキシル基とが比較的低温で反応が進行し硬化性に優れた樹脂硬化物を得ることができる。

発明の効果

本発明組成物によれば以下の様な優れた効果が

挙げられる。

1. 低温での硬化性が優れる。
2. 毒性の心配がない。
3. 耐酸性の良好な塗膜が得られる。
4. 仕上り性の良好な塗膜が得られる。

実施例

以下、本発明の実施例を示す。「部」及び「%」はそれぞれ重量基準である。

実施例 1

(部)

グリシジル	メタクリレート	14.2
アクリル酸		7.2
γ-メタクリロキシプロピル		
トリメトキシシラン		5.0
n-ブチルメタクリレート		73.6
アゾビス・イソブチルバレロ		
ントリル		2.0

の混合物をキシレン100部中で90℃、2時間の条件でラジカル重合反応を行なって不揮発分50.2%、GPCピーク分子量40000、

(部)

3,4-エポキシシクロヘキ		
シルメタクリレート		20.0
2-ヒドロキシエチルアクリ		
レート		11.6
n-ブチルアクリレート		68.4
アゾビスイソブチロントリル		5.0

の混合物をトルエン100部中で110℃、3時間の条件でラジカル重合反応を行なって不揮発分49.8%、GPCピーク分子量15000、ガードナー粘度(25℃)0の有機溶剤に溶解したエポキシ基含有樹脂溶液(b)を得た。

上記樹脂溶液(a)/樹脂溶液(b)を固形分重量比が1/1になるように配合した。

実施例 3

実施例2の混合物固形分100部に対して、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム0.5部添加した。

実施例 4

実施例2の混合物固形分100部に対して、テ

ガードナー粘度(25℃)Pの有機溶剤に溶解した樹脂溶液を得た。

実施例 2

実施例1の樹脂溶液固形分100部に対してトリリス(アセチルアセトナト)アルミニウム1部添加した。

実施例 3

(部)

固形分60%ルミフロンLF-200 (商品名、旭硝子(株)製、 水酸基当量400)	100
OCN-CH ₂ CH ₂ -Si(OCH ₃) ₃	20
無水イタコン酸	10

の混合物をトルエン130部中で100℃、8時間の条件で反応させて不揮発分50.5%、GPCピーク分子量3000、ガードナー粘度(25℃)Xの有機溶剤に溶解したカルボキシル基及びアルコキシシラン基含有樹脂溶液(a)を得た。

トラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム0.5部添加した。

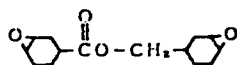
実施例5

	(部)
γ-メタクリロキシプロピル	
トリメトキシシラン	5
メチルトリメトキシシラン	95
脱イオン水	30
98%ギ酸	0.5

の混合物を100℃、8時間反応させ、アルコール、水及びギ酸を減圧除去を行なってGPCピーク分子量2500のシロキサンマクロモノマーを得た。

	(部)
上記シロキサンマクロモノマー	20
グリシジルメタクリレート	20
スチレン	20
2-エチルヘキシルアクリレート	40
アゾビスイソブチロニトリル	5

の混合物を酢酸ブチル100部中で100℃、



を20部添加した。

実施例7

実施例6の混合物固形分100部に対して、酸性白土5部を添加分散を行なった。

実施例8

実施例1において、キシレンをブチルセロソルブ同部使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂溶液を得た。該樹脂溶液100部に対し、ジメチルアミノエタノール5部を添加し、更に脱イオン水を添加して固形分30%水性樹脂溶液を得た。

実施例9

	(部)
グリシジルメタクリレート	14.2
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	13.0
シラリルメタクリレート	72.8
アゾビスジメチルバレロニトリル	5.0

の混合物をヘプタン100部中で90℃、3時間

3時間の条件でラジカル重合反応を行なって、不揮発分50.0%、GPCピーク分子量8000、ガードナー粘度(25℃)Hの有機溶剤に溶解したエポキシ基、シラン基含有樹脂溶液(c)を得た。

トリメチロールプロパン41.0部、ネオペンチルグリコール73.5部、アジピン酸87.6部、無水フタル酸44.4部の混合物を220℃で酸価3になるまで反応を行なった後、キシレン配合し、固形分75%の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液を得た。次に該樹脂溶液175部に無水コハク酸13部を配合し120℃、5時間反応を行なって不揮発分76.7%GPCピーク分子量5800、ガードナー粘度(25℃)Z-4のカルボキシル基含有樹脂溶液(d)を得た。

上記樹脂溶液(c)/樹脂溶液(d)を固形分重量比が7/3になるように配合した。

実施例6

実施例5の混合物固形分100部に対して、

の条件でラジカル重合反応を行なって、不揮発分49.8%、GPCピーク分子量5000、ガードナー粘度(25℃)Aの分散安定剤を得た。

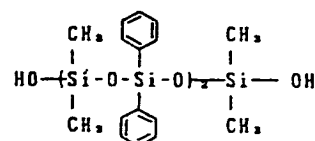
上記分散安定剤200部をヘプタン50部、イソプロパノール50部で希釈したのち、このものに下記

	(部)
アクリル酸	14.4
スチレン	100.0
メチルメタクリレート	85.6
アゾビスジメチルバレロニトリル	4.0

トリル

混合物を3時間かけて滴下し、85℃でラジカル重合反応を行なって、不揮発分50.2%、ガードナー粘度C、平均粒子径0.2μの乳白色非水分散液を得た。

次に該非水分散液固形分100部に対して、



を10部添加した。

実施例10

実施例10の組成物固形分100部に対して、アルミニウムトリ-tert-ブトキシド0.2部添加した。

実施例11

	(部)
3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート	20
2-ヒドロキシエチルアクリレート	16
アクリル酸	7
γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン	10
2-エチルヘキシルメタアクリレート	47
アゾビスジメチルバレロニトリル	5

の混合物をヘブタン100部中で90℃3時間の条件でラジカル重合反応を行なって不揮発分50.2%GPCピーク分子量6000、ガード

比較例1

実施例3で用いた樹脂溶液(a)

比較例2

アクリルポリオール(2-ヒドロキシエチルアクリレート/n-ブチルメタクリレート/スチレン/アゾビスイソブチロニトリル=116部/734部/150部/10部)100部に、サイメル303(商標名、サイナミッド社製、メトキシメラミン樹脂)30部を添加した。

[塗膜性能試験]

実施例1及び比較例1,2の各組成物を乾燥膜厚10.0μm(但し耐水性、50μmで試験した)になるように塗装した後、140℃で30分間硬化させて、試験に供した。

ゲル分率:乾燥させた塗膜をガラス板から剥がしとりソックスレー抽出器で還流温度でアセトンを用いて6時間抽出した後、塗膜の残分を%で表わした。

耐水性:素材は軟鋼板を用いた。試験片を温水(40℃)に60日間浸漬し、その後塗面状態の

ナー粘度(25℃)BCの分散安定剤溶液を得た。

上記分散安定剤300部をヘブタン100部、iso-ブクノール200部で希釈した後このものに下記

	(部)
グリシジルメタクリレート	71
2-ヒドロキシエチルアクリレート	58
メチルメタクリレート	270
エチルアクリレート	101
アゾビスジメチルバレロニトリル	7.5

混合物を4時間かけて滴下し、95℃でラジカル重合反応を行なって不揮発分59.1%ガードナー粘度(25℃)D、平均粒子径、0.2μの乳白色非水分散液を得た。

次に該非水分散液固形分100部に対し、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウムを0.2部添加した。

異常(ブリストア、白化、ツヤボケ等)の有無を調べた。

耐酸性:素材はガラス板を用いた。試験片を40%H₂SO₄水溶液(40℃)中に5時間浸漬し、塗膜外観(ツヤボケ、白化等)を観察した。

塗面状態:素材は軟鋼板を用いた。塗面状態の異常(ツヤボケ、チヂミ、フレ、ハガレ、顔料によるブツ等)の有無を調べた。

		実 施 例											比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
ゲ ル 分 率	100℃ 30分焼付	90.0	99.4	88.4	97.2	80.4	84.5	95.8	80.2	92.6	98.2	98.1	0	0
	120℃ 30分焼付	92.2	99.8	91.2	98.8	90.2	92.0	96.2	91.4	94.8	98.8	98.5	10.2	50.5
	140℃ 30分焼付	94.5	99.8	93.0	98.8	92.0	94.3	97.2	93.8	94.9	98.8	98.9	55.5	98.5
塗 面 状 態		良好	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
塗 膜 性 能	耐 水 性	良好	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	ツヤケ	良好
	耐 酸 性	良好	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	白化	ツヤケ